LSM 5.504 / PCMC 7.702
Cristallographie - Diffraction des Rayons X-
TD n°3 : Diffraction des Rayons X- Structure cristalline

A - Etude cristallographique de la marcassite FeS_2

I - Détermination du groupe spatial

1) ***Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg réalisés sur la marcassite montrent l'existence de 3 miroirs mutuellement perpendiculaires.***
Quel est le groupe de Laue du cristal ?
Quels sont les groupes ponctuels possibles ?

Les groupes possédant 3 miroirs perpendiculaires sont :
mmm (orthorhombique) *4/mmm* (quadratique, ∃ d'autres miroirs)
6/mmm (hexagonal, ∃ d'autres miroirs) *m3m* (cubique, ∃ d'autres miroirs)
Seul *mmm* possède 3, et seulement 3, miroirs orthogonaux.
Le groupe de Laue est le groupe ponctuel obtenu par ajout d'un centre d'inversion au groupe ponctuel du cristal. Il récupère ainsi la symétrie du cliché de diffraction, centrosymétrique si la diffusion anomale n'est pas trop marquée (pas d'éléments lourds dans la composition chimique du cristal).
D'après l'énoncé, les mesures de diffraction indiquent un groupe de Laue *mmm*.

Les groupes ponctuels se déduisent du groupe de Laue en supprimant, au plus, le centre d'inversion et des opérateurs qui s'en déduisent. Une façon simple de les obtenir est d'écrire le groupe de Laue en notation développée en faisant apparaître l'ensemble des opérations de symétrie du groupe, de supprimer le centre d'inversion puis les opérateurs A_{2n} ou M des éventuels paires A_{2n}/M apparaissant explicitement dans la notation développée.

LAUE	GROUPES PONCTUELS		
$\frac{A_2}{M}\frac{A_2}{M}\frac{A_2}{M}\bar{1}$	$\frac{A_2}{M}\frac{A_2}{M}\frac{A_2}{M}\bar{1}$	$\frac{A_2}{\cancel{M}}\frac{A_2}{\cancel{M}}\frac{A_2}{\cancel{M}}\bar{1}$	$\frac{\cancel{A_2}}{M}\frac{\cancel{A_2}}{M}\frac{A_2}{\cancel{M}}\bar{1}$
mmm	*mmm*	222	*mm2*

2) **On relève les extinctions systématiques suivantes :**
0 k l : k+l=2n+ 1 **h 0 l : h+l=2n+ 1**
Quels sont les groupes spatiaux possibles ?

Les "absences/extinctions" systématiques renseignent sur le mode de réseau (absences, conditions sur hkl) et la présence d'éléments translatoires (extinctions : hk0, h0l, 0kl, hhl, hkh, hkk = miroirs gliciles, h00, 0k0, 00l : axes hélicoïdaux).
On reconnaît 0 k l, k + l = 2n+1 ⇒ miroir *n* perpendiculaire à $\vec{a}$
h 0 l, h + l = 2n+1 ⇒ miroir *n* perpendiculaire à $\vec{b}$.
Ces extinctions sont incompatibles avec "222" (qui ne possède pas de miroirs).
Il n'y a pas d'absence de mode de réseau : le mode est P.
Il n'y a pas d'élément translatoire selon $\vec{c}$ ⇒ 2 // $\vec{c}$ ou m ⊥ $\vec{c}$.
⇒ Les groupes d'espace possibles sont : *Pnnm ou Pnn2*.

3) **En fait la marcassite a comme paramètres : a = 4,45Å b = 5,40 Å c = 3,38 Å et est centrosymétrique.**
Sachant que les masses molaires de Fe et S sont M_{Fe}=55,8g/mol et M_S=32,1g/mol et qu'il y'a Z=2 molécules par maille, calculez la masse volumique de la marcassite.

Par définition, la densité ρ est : $$\rho = \frac{masse\ d'1\ maille}{volume\ d'1\ maille} = Z * \frac{1 * M_{Fe} + 2 * M_S}{a * b * c}$$

A.N. : $$\rho = 2 * \frac{1 * 55,8 + 2 * 32,1}{4,45 * 5,40 * 3,38} = 4,834 g/cm^3$$

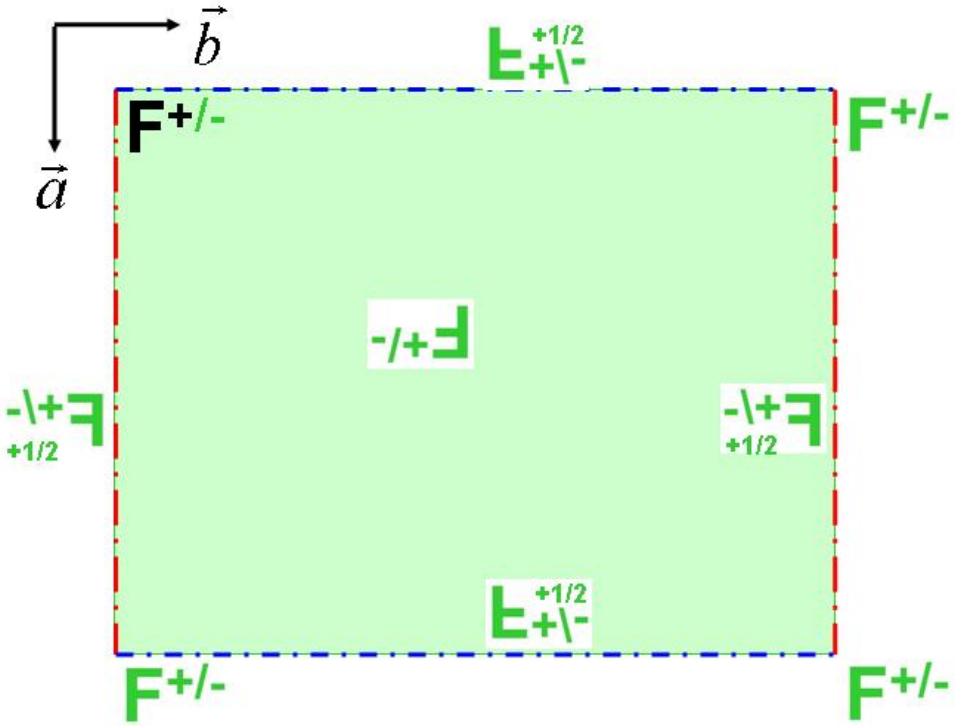
4) **Projetez le groupe spatial de la marcassite sur le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$).**
On prendra d'abord comme origine l'intersection des 3 miroirs, puis on représentera le groupe en choisissant l'origine sur le centre de symétrie.

Mode d'emploi :
1) On dessine d'abord les opérateurs de symétrie explicites dans la notation :

miroir $n \perp \vec{a}$ miroir $n \perp \vec{b}$ miroir m $\perp \vec{c}$

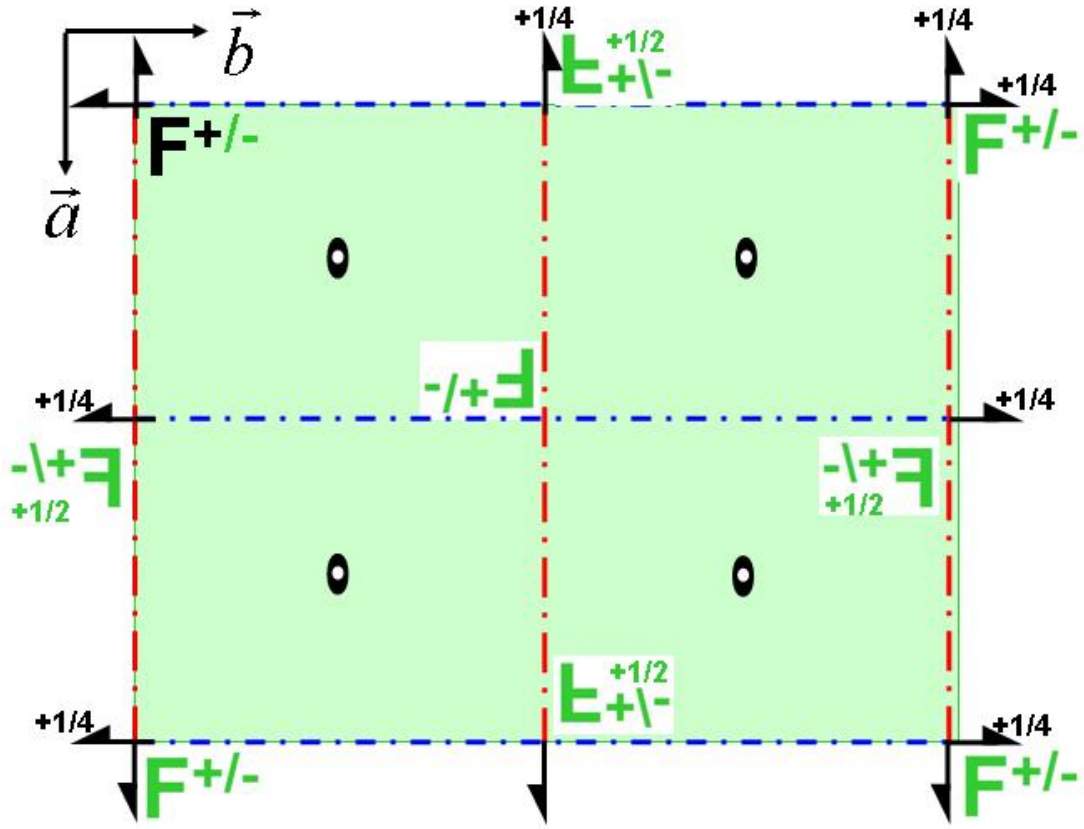
(parmi $Pnnm$ et $Pnn2$, seul $Pnnm$ est centrosymétrique, comme spécifié au 3)).

On génére tous les équivalents d'une figure asymétrique (F) par les opérateurs explicites du groupe. On symbolise par +/- le fait que la coordonnée z d'un équivalent soit identique (+z) ou inversée (-z) par rapport à la figure de référence et par +1/2 les translations selon z des équivalents.
On vérifie que le nombre d'équivalents générés est égal à la multiplicité M du groupe : M = (multiplicité du mode de réseau) * (multiplicité du groupe ponctuel)
M = 1 (mode P) * 8 ("mmm")

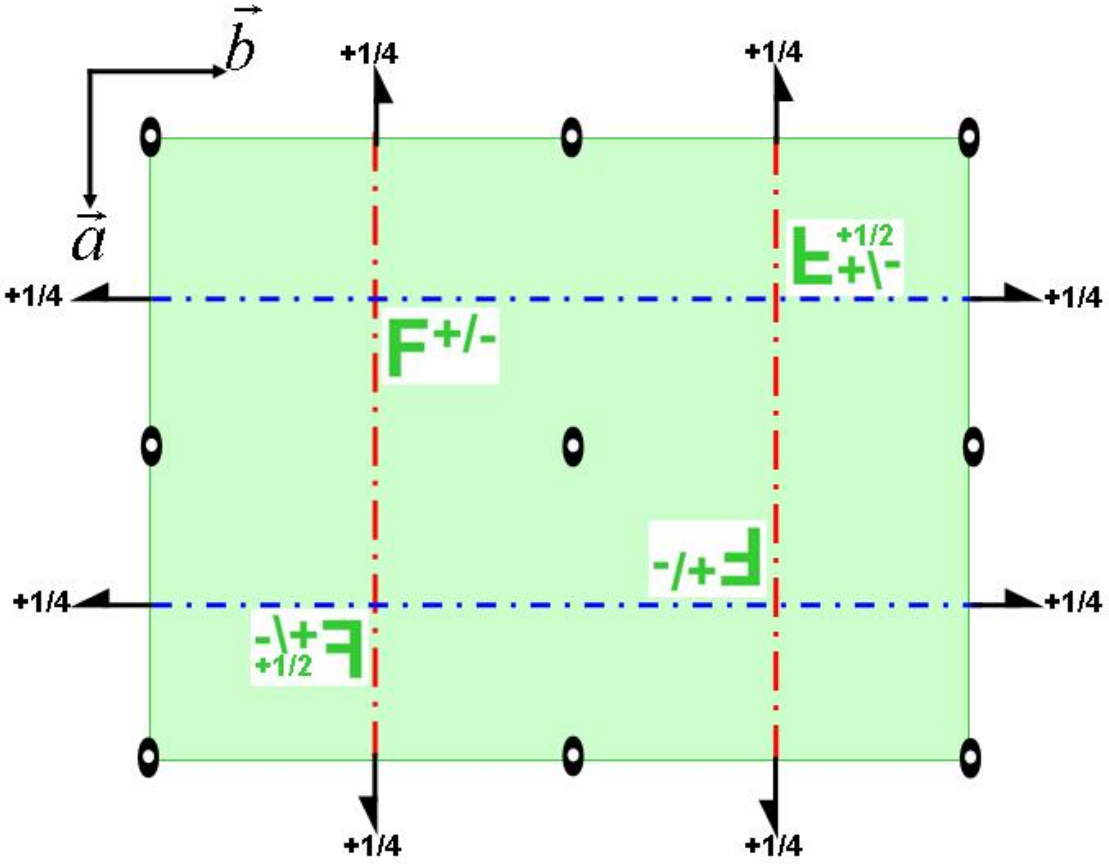


2) On ajoute à la projection les opérateurs de symétrie qui sont générés :

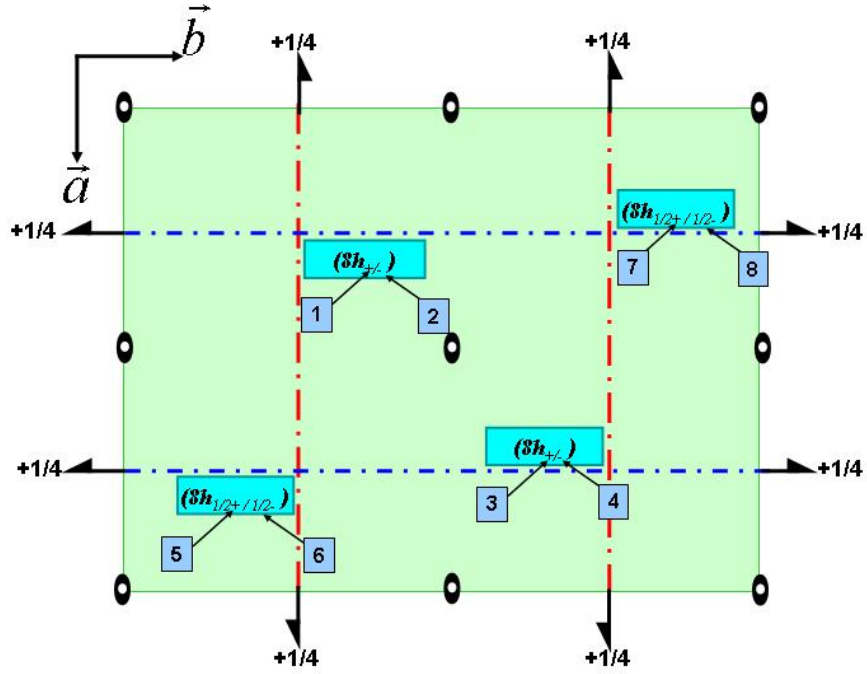
-1 (1/4 1/4 0), 2_1 //. $\vec{a}$ (x 1/2 1/2), 2_1 //. $\vec{b}$ (0 y 1/2),...



3) On translate l'origine du groupe sur le centre d'inversion.



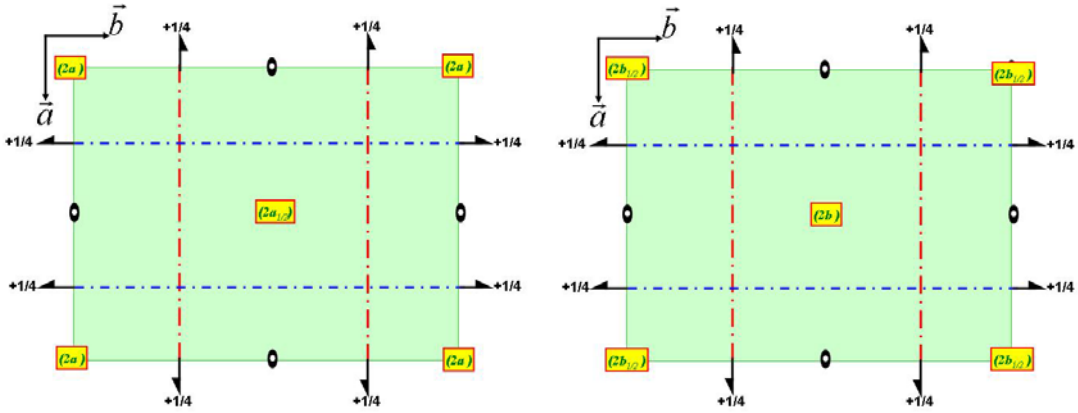
Donnez l'ensemble des coordonnées équivalentes.



D'après la projection, une position de coordonnées *(x, y, z)* a comme équivalents par les différentes opérations de symétrie du groupe :

(x, y, z)	*1*	*(x, y, z)*	*(1)*
(x, y, z)	$\bar{1}$ $(1/2, 1/2, 0)$	*(1-x, 1-y, - z)*	*(2)*
(x, y, z)	2 $(1/2, 1/2, 0)$	*(1-x, 1-y, z)*	*(3)*
(x, y, z)	*m* $(x, y, 0)$	*(x, y, -z)*	*(4)*
(x, y, z)	*n* $(x, 1/4, z)$	*(x+1/2,1/2-y,1/2+z)*	*(5)*
(x, y, z)	2_1 $(x, 1/4, 1/2)$	*(x+1/2,1/2-y,1/2-z)*	*(6)*
(x, y, z)	*n* $(1/4, y, z)$	*(1/2-x,y+1/2,1/2+z)*	*(7)*
(x, y, z)	2_1 $(1/4, y, 1/2)$	*(1/2-x,y+1/2,1/2-z)*	*(8)*

Retrouver les 7 types de positions spéciales du groupe (Tableau 1)



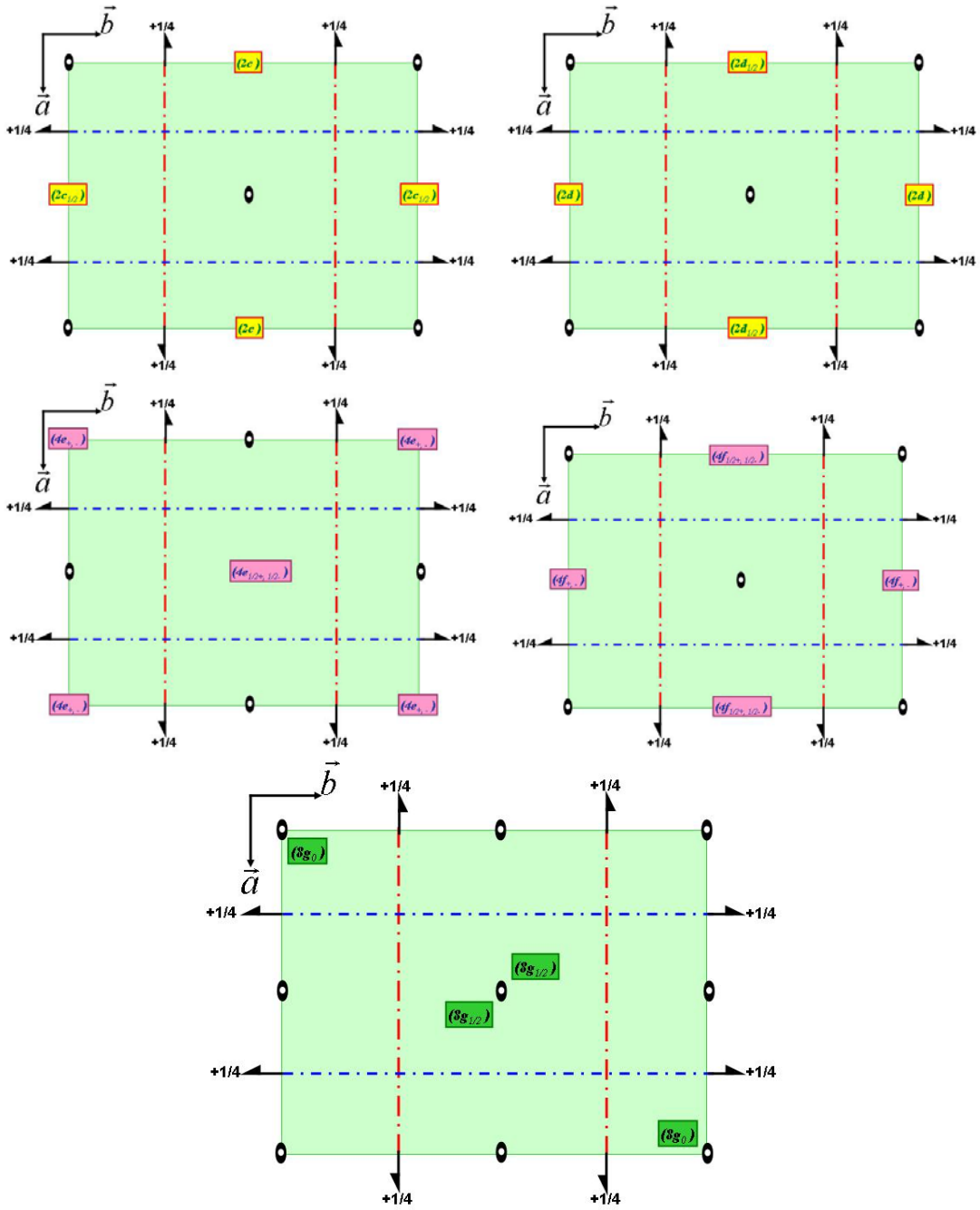


Tableau 1 : Positions spéciales du groupe *Pnnm*

4	*g*	*.m*	*x y 0*	*-x -y 0*	*-x+1/2 y+1/2 1/2*	*x+1/2 -y+1/2 1/2*
4	*f*	*..2*	*0 1/2 z*	*1/2 0 -z+1/2*	*0 1/2 -z*	*1/2 0 z+1/2*
4	*e*	*..2*	*0 0 z*	*1/2 1/2 -z+1/2*	*0 0 -z*	*1/2 1/2 z+1/2*
2	*d*	*. .2/m*	*0 1/2 1/2*	*1/2 0 0*		
2	*c*	*. . 2/m*	*0 1/2 0*	*1/2 0 1/2*		
2	*b*	*..2/m*	*0 0 1/2*	*1/2 1/2 0*		
2	*a*	*..2/m*	*0 0 0*	*1/2 1/2 1/2*		

5) Sachant qu'il existe seulement deux molécules de FeS_2 par maille, quelles sont les positions possibles du fer et du soufre dans la maille ?
En combinant les diverses positions possibles, montrez qu'il existe seulement 24 possibilités pour distribuer 2 atomes de Fer et 4 atomes de Soufre dans la maille.

Il y' Z*FeS_2 (Z=2) atomes par maille, soit 2 atomes de Fer et 4 atomes de Soufre.

Le Fer peut occuper ~~2 positions de multiplicité 1 (Ø)~~
ou 1 position de multiplicité 2(*2a, 2b, 2c ou 2d*)

Le Soufre peut occuper ~~4 positions de multiplicité 1 (Ø)~~
ou 2 positions de multiplicité 2(*2a, 2b, 2c ou 2d*)
ou 1 position de multiplicité 4 (*4e, 4f, 4g*)

Les positions générales (8h) ne peuvent être occupées.
Le Soufre et le Fer ne peuvent occuper la même position de multiplicité 2.

Les 24 combinaisons possibles sont :

Fe *(2a)* et S*(2b, 2c)*	ou	Fe*(2a)* et S*(2c, 2d)*	ou	Fe*(2a)* et S*(2b, 2d)*
Fe *(2b)* et S*(2c, 2d)*	ou	Fe*(2b)* et S*(2a, 2c)*	ou	Fe*(2a)* et S*(2a, 2d)*
Fe *(2c)* et S*(2a, 2b)*	ou	Fe*(2c)* et S*(2a, 2d)*	ou	Fe*(2c)* et S*(2b, 2d)*
Fe *(2d)* et S*(2a, 2b)*	ou	Fe*(2d)* et S*(2a, 2c)*	ou	Fe*(2d)* et S*(2b, 2c)*
Fe *(2a)* et S*(4e)*	ou	Fe*(2a)* et S*(4f)*	ou	Fe*(2a)* et S*(4g)*
Fe *(2b)* et S*(4e)*	ou	Fe*(2b)* et S*(4f)*	ou	Fe*(2b)* et S*(4g)*
Fe *(2c)* et S*(4e)*	ou	Fe*(2c) et S(4f)*	ou	Fe*(2c)* et S*(4g)*
Fe *(2d)* et S*(4e)*	ou	Fe*(2d)* et S*(4f)*	ou	Fe*(2d)* et S*(4g)*

B :- Détermination de la structure de la marcassite

Les intensités diffractées par la marcassite ont été mesurées avec la radiation Kα du molybdène (λ = 0,71 Å), ce qui permet de négliger la dispersion anormale.
Il a été montré que l'atome de fer se trouve sur les positions *2a* du groupe spatial.

1) Montrez qu'il reste 6 possibilités pour placer les atomes de Soufre.

Les 6 combinaisons possibles sont :

Fe *(2a)* et S*(2b, 2c)*	ou	Fe*(2a)* et S*(2c, 2d)*	ou	Fe*(2a)* et S*(2b, 2d)*
Fe *(2a)* et S*(4e)*	ou	Fe*(2a)* et S*(4f)*	ou	Fe*(2a)* et S*(4g)*

2) Le tableau suivant donne une estimation des intensités diffractées mesurées sur les rangées principales h00, 0k0, 00l.

Tableau 2 : Intensités diffractées
(Tf : Très faible , f : faible, m : moyenne, F : Forte, TF : très forte)

200	400	600	020	040	060	002	004
Tf	m	m	TF	Tf	f	TF	F

En calculant les facteurs de structure F(h00). F(0k0), F(00l) pour chacune des 6 hypothèses structurales, montrez que l'on peut en éliminer 5.

Par définition le facteur de structure est :

$$F\left(\vec{H}\right)=\sum_{j=1}^{Na} f_j\left(H\right) e^{i2\pi\vec{H}.\vec{r}_j} \Leftrightarrow F\left(\vec{H}\right)=\sum_{j=1}^{4} f_C\left(hkl\right) e^{i2\pi\left(h.x_j+k.y_j+l.z_j\right)}$$

avec f_j : facteur de forme de l'atome j (fonction de $H = 2\sin\theta/\lambda$)
Na : nombre d'atomes j situés aux positions $\vec{r}_j$ dans la maille

Les deux atomes de Fer sont en position *2a* : Fe en (0, 0, 0) et (1/2, 1/2 1/2)

$$\Rightarrow F\left(\vec{H}\right)= f_{fe}\left(H\right)\left[e^{i2\pi\left(0h+0k+0l\right)}+e^{i2\pi\left(h/2+k/2+0/2l\right)}\right]+\sum_{j=1}^{4} f_S\left(H\right)e^{i2\pi\left(h.x_j+k.y_j+l.z_j\right)}$$

$$\Rightarrow F\left(\vec{H}\right)= f_{fe}\left(H\right)\left[1+\left(-1\right)^{\left(h+k+l\right)}\right]+\sum_{j=1}^{4} f_S\left(H\right)e^{i2\pi\left(h.x_j+k.y_j+l.z_j\right)}$$

a) S*(2b, 2c): (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0), (0, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2)*

$$F\left(\vec{H}\right)= f_{Fe}\left[1+\left(-1\right)^{\left(h+k+l\right)}\right]+ f_S\left(e^{i2\pi\left(0h+0k+l/2\right)}+e^{i2\pi\left(h/2+k/2+0l\right)}+e^{i2\pi\left(0h+k/2+0l\right)}+e^{i2\pi\left(h/2+0k+l/2\right)}\right)$$

$$F\left(\vec{H}\right)= f_{Fe}\left[1+\left(-1\right)^{\left(h+k+l\right)}\right]+ f_S\left(\left(-1\right)^{l}+\left(-1\right)^{h+k}+\left(-1\right)^{k}+\left(-1\right)^{h+l}\right)$$

b) S*(2c, 2d): (0, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0,0)*

$$F\left(\vec{H}\right)= f_{Fe}\left[1+\left(-1\right)^{\left(h+k+l\right)}\right]+ f_S\left(\left(-1\right)^{k}+\left(-1\right)^{h+l}+\left(-1\right)^{k+l}+\left(-1\right)^{h}\right)$$

c) S*(2b, 2d): (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0,0)*

$$F\left(\vec{H}\right)= f_{Fe}\left[1+\left(-1\right)^{\left(h+k+l\right)}\right]+ f_S\left(\left(-1\right)^{l}+\left(-1\right)^{h+k}+\left(-1\right)^{k+l}+\left(-1\right)^{h}\right)$$

d) S*(4e): (0, 0, z), (1/2, 1/2, 1/2-z)), (0, 0, -z), (1/2, 1/2, 1/2+z)*

$$F\left(\vec{H}\right)= f_{Fe}\left[1+\left(-1\right)^{\left(h+k+l\right)}\right]+ f_S\left(e^{i2\pi lz}+\left(-1\right)^{h+k+l}e^{-i2\pi lz}+e^{-i2\pi lz}+\left(-1\right)^{h+k+l}e^{i2\pi lz}\right)$$

e) S*(4f) (0, 1/2, z), (1/2, 0, 1/2-z)), (0, 1/2, -z), (1/2, 0, 1/2+z)*

$$F\left(\vec{H}\right)= f_{Fe}\left[1+\left(-1\right)^{\left(h+k+l\right)}\right]+ f_S\left(\left(-1\right)^{k}e^{i2\pi lz}+\left(-1\right)^{h+l}e^{-i2\pi lz}+\left(-1\right)^{k}e^{-i2\pi lz}+\left(-1\right)^{h+l}e^{i2\pi lz}\right)$$

f) S*(4g) (x, y, 0), (-x, -y, 0)), (1/2-x, 1/2+y, 1/2), (1/2+x, 1/2-y, 1/2)*

$$F\left(\vec{H}\right)= f_{Fe}\left[1+\left(-1\right)^{\left(h+k+l\right)}\right]+ f_S\left(e^{i2\pi\left(hx+ky\right)}+e^{-i2\pi\left(hx+ky\right)}+\left(-1\right)^{h+k+l}e^{-i2\pi\left(hx-ky\right)}+\left(-1\right)^{h+k+l}e^{i2\pi\left(hx-ky\right)}\right)$$

$$F\left(\vec{H}\right)= f_{Fe}\left[1+\left(-1\right)^{\left(h+k+l\right)}\right]+2 f_S\left(\cos\left(2\pi\left(hx+ky\right)\right)+\left(-1\right)^{h+k+l}\cos\left(2\pi\left(hx-ky\right)\right)\right)$$

Application aux modules de facteurs de structure F(h00), F(0k0) et F(00l):

F(hkl)	200	400	600	020	040	060	002	004
mesure	Tf	m	m	TF	Tf	f	TF	F
a)	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$
a) ord.	TF	TF	TF	TF	TF	TF	TF	TF
b)	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$
b) ord.	TF	TF	TF	TF	TF	TF	TF	TF
c)	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$	$2f_{Fe}+4f_S$
c) ord.	TF	TF	TF	TF	TF	TF	TF	TF
d)	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$
d) ord.	F(200)	=F(200)	=F(200)	=F(200)	=F(200)	=F(200)		
e)	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$	$2f_{Fe}+4f_S\cos(2\pi lz)$
e) ord.	F(200)	=F(200)	=F(200)	=F(200)	=F(200)	=F(200)		
f)	$2f_{Fe}$ $+2f_S\cos(2\pi(hx+ky))$ $+2f_S\cos(2\pi(hx-ky))$	$2f_{Fe}$ $+2f_S\cos(2\pi(hx+ky))$ $+2f_S\cos(2\pi(hx-ky))$	$2f_{Fe}$ $+2f_S\cos(2\pi(hx+ky))$ $+2f_S\cos(2\pi(hx-ky))$	$2f_{Fe}$ $+2f_S\cos(2\pi(hx+ky))$ $+2f_S\cos(2\pi(hx-ky))$	$2f_{Fe}$ $+2f_S\cos(2\pi(hx+ky))$ $+2f_S\cos(2\pi(hx-ky))$	$2f_{Fe}$ $+2f_S\cos(2\pi(hx+ky))$ $+2f_S\cos(2\pi(hx-ky))$	$2f_{Fe}$ $+2f_S\cos(2\pi(hx+ky))$ $+2f_S\cos(2\pi(hx-ky))$	$2f_{Fe}$ $+2f_S\cos(2\pi(hx+ky))$ $+2f_S\cos(2\pi(hx-ky))$
f) ord	?	?	?	?	?	?	?	?

Les hypothèses a)-e) impliquent une quasi égalité (à la dépendance en $\sin\theta/\lambda$ près des facteurs de diffusion f_{Fe} et f_S) de certains facteurs de structure F(h00), F(0k0) et F(00l) qui est en contradition avec les valeurs mesurées.

Seule l'hypothèse f) est donc envisageable : les atomes de Soufre occupent des positions $4g$.

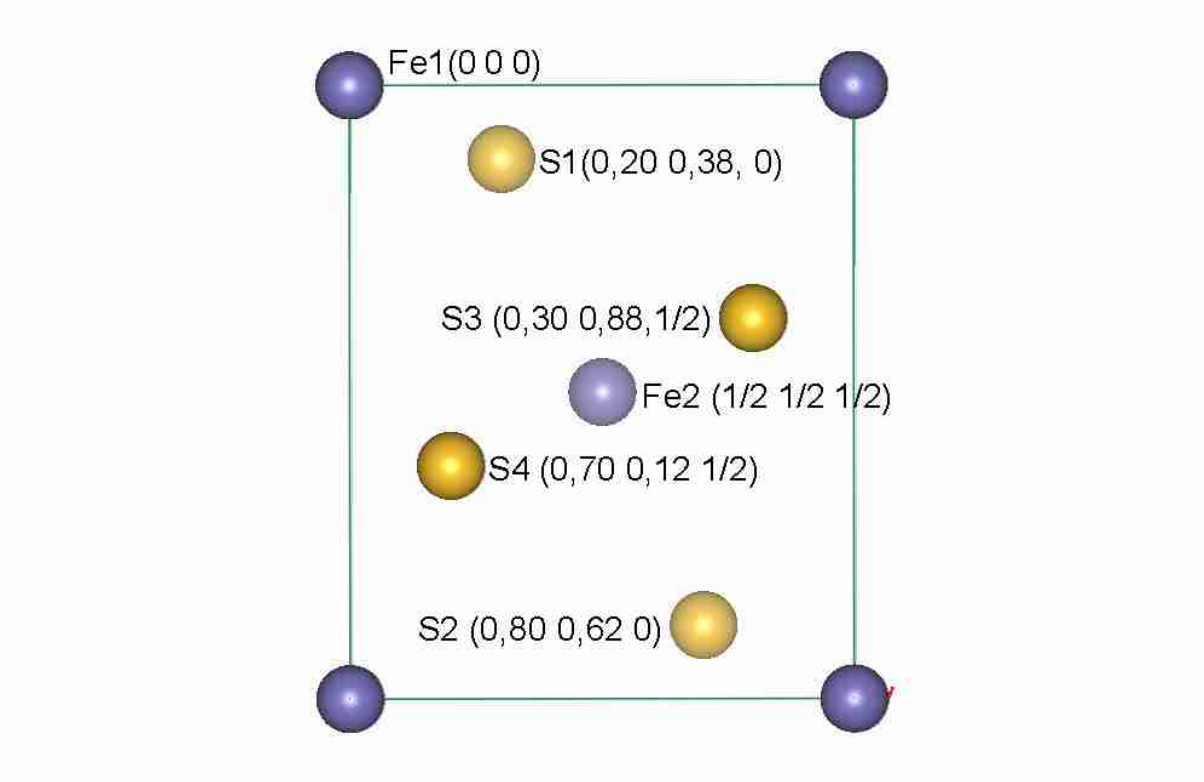
3) **La résolution de la structure a permis de montrer que le soufre se trouve en :**

S : $x_S = 0{,}20$ $y_S = 0{,}38$, $z_S = 0$

Quelles sont les positions équivalentes?

Site*(4g)*	*(x, y, 0),*	*(-x, -y, 0)),*	*(1/2-x, 1/2+y, 1/2),*	*(1/2+x, 1/2-y, 1/2)*
S_1,S_2, S_3, S_4	*(0,20 0,38 0)*	*(-0,2 -0,38 0)*	*(0,30 0,88, 1/2)*	*(0,70 0,12, 1/2)*
	On ramène les position dans la maille par des translations de réseau.			
S_1,S_2, S_3, S_4	*(0,20 0,38 0)*	*(0,8 0,62 0)*	*(0,30 0,88, 1/2)*	*(0,70 0,12, 1/2)*
Fe_1, Fe_2	*(0, 0, 0)*	*(1/2, 1/2 1/2)*		

Projetez la structure dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$).



Calculez les distances Fe-Fe, S-S et Fe-S les plus courtes.

D'après la projection, les distances les plus courtes sont Fe1-Fe2, S1-S3 et Fe1-S1.

Distance entre atomes 1 et 2 : $d_{1-2} = \sqrt{{}^t\vec{r}_{1-2}\ \vec{\vec{g}}\ \vec{r}_{1-2}}$

avec : ${}^t\vec{r}_{1-2} = (x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)$ et $\vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} \vec{a}.\vec{a} & \vec{a}.\vec{b} & \vec{a}.\vec{c} \\ \vec{b}.\vec{a} & \vec{b}.\vec{b} & \vec{b}.\vec{c} \\ \vec{c}.\vec{a} & \vec{c}.\vec{b} & \vec{c}.\vec{c} \end{pmatrix} \Leftrightarrow$

$$\vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 19{,}8025 & 0 & 0 \\ 0 & 29{,}1600 & 0 \\ 0 & 0 & 11{,}4244 \end{pmatrix}$$

$$d^2{}_{Fe1-Fe2} = (1/2{,}1/2{,}1/2)\begin{pmatrix} 19{,}8025 & 0 & 0 \\ 0 & 29{,}1600 & 0 \\ 0 & 0 & 11{,}4244 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

$d_{Fe1-Fe2} = 3{,}885Å$ de même $d_{Fe1-Fe2} = 3{,}216Å$ et $d_{Fe1-Fe2} = 2{,}237Å$

4) Calculez la valeur des facteurs de structure F(230) et de F(240) en s'aidant de la Figure 1 pour calculer les facteurs de diffusion atomique f_{Fe} et f_S.

$$F(\vec{H}) = f_{Fe}\left[1+(-1)^{(h+k+l)}\right]+2f_S\left(\cos(2\pi(hx+ky))+(-1)^{h+k+l}\cos(2\pi(hx-ky))\right)$$

$$F(230) = 2f_S(H_{230})\left(\cos(2\pi(2*0{,}20+3*0{,}38))-\cos(2\pi(2*0{,}20-3*0{,}38))\right)$$

$$F(240) = 2f_{Fe}(H_{240})+2f_S(H_{240})\left(\cos(2\pi(2*0{,}20+4*0{,}38))+\cos(2\pi(2*0{,}20-4*0{,}38))\right)$$

avec $H_{hkl} = 1/2*\sin(\theta_{hkl})/\lambda = d^*_{hkl}$ (Loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ avec $d_{hkl} = 1/d^*_{hkl}$)

$$d^{*2}_{hkl} = \vec{H}\,\vec{\vec{g}}^{\,t}\vec{H} \qquad \text{avec } \vec{\vec{g}}^* = \vec{\vec{g}}^{-1} = \begin{pmatrix} 0{,}050499 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}034294 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}087532 \end{pmatrix}$$

$$d^{*2}_{230} = \begin{pmatrix}2 & 3 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0{,}050499 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}034294 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}087532 \end{pmatrix}\begin{pmatrix}2\\3\\0\end{pmatrix}$$

$\Rightarrow 2d_{230}^* = 0{,}511 Å^{-1} \Rightarrow \sin\theta/\lambda = 0{,}255 Å^{-1}$

$$d^{*2}_{240} = \begin{pmatrix}2 & 4 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0{,}050499 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}034294 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}087532 \end{pmatrix}\begin{pmatrix}2\\4\\0\end{pmatrix}$$

$\Rightarrow 2d_{240}^* = 0{,}751 Å^{-1} \Rightarrow \sin\theta/\lambda = 0{,}375 Å^{-1}$

On reporte ces valeurs sur le graphe f_{Fe} et f_S en fonction de $\sin(\theta)/\lambda$.

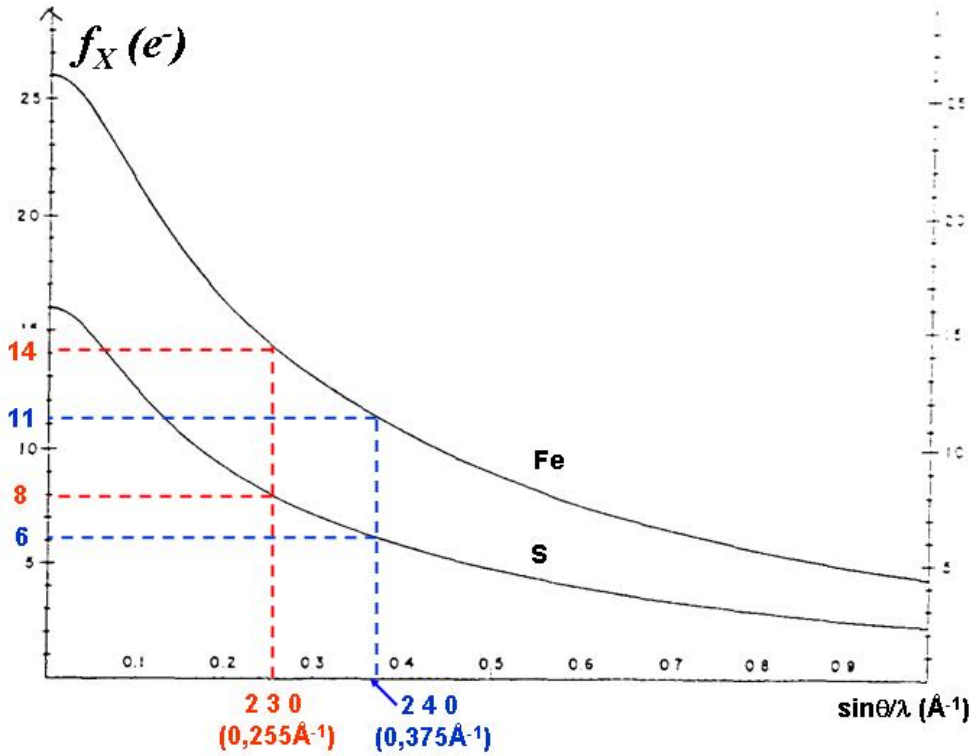


Figure 1: Facteurs de diffusion de Fe et S en fonction de l'angle de Bragg θ pour le rayonnement Mo(Kα)

APPLICATION NUMERIQUE : F(230) =-16,502 e- F(240) =+41,263 e-

5) Montrez qu'en règle générale le facteur de structure de la marcassite s'écrit :

$F(h,k,l) = 2 f_{Fe} + 4f_S \cos(2\pi h x_S) \cos(2\pi k y_S)$ $\quad h + k + 1$ pair

ou $F(h,k,l) = -4f_S \sin(2\pi h x_S) \sin(2\pi k y_S)$ $\quad h + k + 1$ impair

On a vu à la question B2) que si les atomes de Soufre occupent un site 4g, on a :

$$F(\vec{H}) = f_{Fe}\left[1+(-1)^{(h+k+l)}\right] + 2 f_S \left(\cos(2\pi(hx+ky)) + (-1)^{h+k+l}\cos(2\pi(hx-ky))\right)$$

pour (h+k+l) = 2n :

$$F(\vec{H}) = 2 f_{Fe} + 2 f_S \left(\cos(2\pi(hx+ky)) + \cos(2\pi(hx-ky))\right)$$

$$F(\vec{H}) = 2 f_{Fe} + 2 f_S \begin{pmatrix} \cos(2\pi hx)\cos(2\pi ky) - \sin(2\pi hx)\sin(2\pi ky) \\ +\cos(2\pi hx)\cos(2\pi ky) + \sin(2\pi hx)\sin(2\pi ky) \end{pmatrix}$$

$$F(\vec{H}) = 2 f_{Fe} + 4 f_S \cos(2\pi hx)\cos(2\pi ky)$$

pour (h+k+l) = 2n+1 :

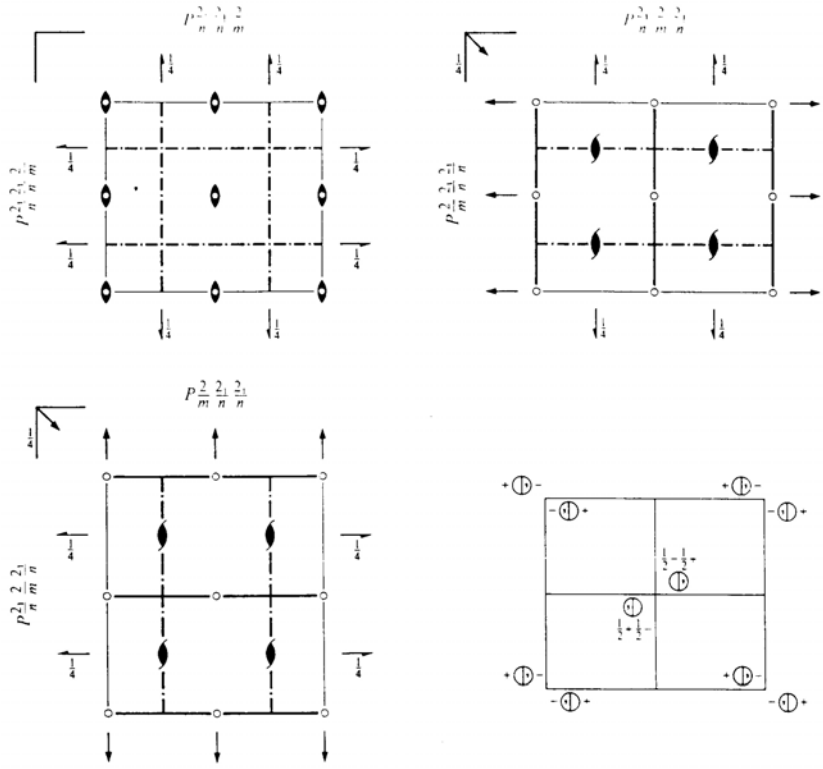
$$F(\vec{H}) = 2 f_{Fe} + 2 f_S \left(\cos(2\pi(hx+ky)) - \cos(2\pi(hx-ky))\right)$$

$$F(\vec{H}) = 2 f_{Fe} + 2 f_S \begin{pmatrix} \cos(2\pi hx)\cos(2\pi ky) - \sin(2\pi hx)\sin(2\pi ky) \\ -\cos(2\pi hx)\cos(2\pi ky) - \sin(2\pi hx)\sin(2\pi ky) \end{pmatrix}$$

$$F(\vec{H}) = 2 f_{Fe} - 4 f_S \sin(2\pi hx)\cos(2\pi ky)$$

P n n m D_{2h}^{12} *m m m* Orthorhombic

No. 58 *P* $2_1/n$ $2_1/n$ 2/*m* Patterson symmetry *P m m m*



Origin at centre (2/*m*)

Asymmetric unit $0 \le x \le \frac{1}{4}$; $0 \le y \le \frac{1}{4}$; $0 \le z \le \frac{1}{4}$

Symmetry operations

(1) 1	(2) 2 0,0,z	(3) 2(0,$\frac{1}{4}$,0) $\frac{1}{4}$,y,$\frac{1}{4}$	(4) 2($\frac{1}{4}$,0,0) x,$\frac{1}{4}$,$\frac{1}{4}$
(5) $\bar{1}$ 0,0,0	(6) *m* x,y,0	(7) *n*($\frac{1}{4}$,0,$\frac{1}{4}$) x,$\frac{1}{4}$,z	(8) *n*(0,$\frac{1}{4}$,$\frac{1}{4}$) $\frac{1}{4}$,y,z

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates				Reflection conditions
							General:
8	*h*	1	(1) x,y,z (5) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(2) $\bar{x},\bar{y},z$ (6) $x,y,\bar{z}$	(3) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (7) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(4) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (8) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$0kl$: $k+l=2n$ $h0l$: $h+l=2n$ $hk0$: $h=2n$ $0k0$: $k=2n$ $00l$: $l=2n$
							Special: as above, plus
4	*g*	. . *m*	$x,y,0$	$\bar{x},\bar{y},0$	$\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	no extra conditions
4	*f*	. . 2	$0,\frac{1}{4},z$	$\frac{1}{2},0,\bar{z}+\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{4},\bar{z}$	$\frac{1}{2},0,z+\frac{1}{2}$	hkl: $h+k+l=2n$
4	*e*	. . 2	$0,0,z$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	$0,0,\bar{z}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	hkl: $h+k+l=2n$
2	*d*	. . 2/*m*	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2},0,0$			hkl: $h+k+l=2n$
2	*c*	. . 2/*m*	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$			hkl: $h+k+l=2n$
2	*b*	. . 2/*m*	$0,0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$			hkl: $h+k+l=2n$
2	*a*	. . 2/*m*	$0,0,0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			hkl: $h+k+l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,2g\,g$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $c\,2m\,m$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $c\,2m\,m$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{a}$
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I
[2]$P\,2_1\,2_1\,2$ 1; 2; 3; 4
[2]$P\,1\,1\,2/m$ ($P\,2/m$) 1; 2; 5; 6
[2]$P\,1\,2_1/n\,1$ ($P\,2_1/c$) 1; 3; 5; 7
[2]$P\,2_1/n\,1\,1$ ($P\,2_1/c$) 1; 4; 5; 8
[2]$P\,n\,n\,2$ 1; 2; 7; 8
[2]$P\,n\,2_1\,m$ ($P\,m\,n\,2_1$) 1; 3; 6; 8
[2]$P\,2_1\,n\,m$ ($P\,m\,n\,2_1$) 1; 4; 6; 7

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]$P\,n\,n\,m$ ($\boldsymbol{a}'=3\boldsymbol{a}$ or $\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b}$); [3]$P\,n\,n\,m$ ($\boldsymbol{c}'=3\boldsymbol{c}$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]$P\,4/m\,n\,c$; [2]$P\,4_2/m\,n\,m$

II [2]$A\,m\,a\,m$ ($C\,m\,c\,m$); [2]$B\,b\,m\,m$ ($C\,m\,c\,m$); [2]$C\,c\,c\,m$; [2]$I\,m\,m\,m$; [2]$P\,n\,c\,m$ ($2\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}$)($P\,m\,n\,a$);
[2]$P\,c\,n\,m$ ($2\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$)($P\,m\,n\,a$); [2]$P\,b\,a\,m$ ($2\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c}$)